I.
Über Magnesiumcyanid.

II.
Die kathodische Reduktion des elementaren Stickstoffs.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

RICHARD SUTER
aus Suhr (Aargau).

Freiburg i. Br.
Gedruckt in der Buchdruckerei von Karl Schillinger
1922.

I.
Über Magnesiumcyanid.

II.
Die kathodische Reduktion des elementaren Stickstoffs.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

RICHARD SUTER
aus Suhr (Aargau)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Freiburg i. Br.
Gedruckt in der Buchdruckerei von Karl Schillinger
1922.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 2. Mai 1922.

Prof. Dr. H. Hassinger
Dekan.

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0006

I. TEIL

Über Magnesiumcyanid.

In den Handbüchern der anorganischen Chemie (Gmelin-Kraut und Friedheim, II. 2. 472; Moissan. Traité de chimie minerale, III. 960) finden wir Angaben, wonach man Magnesiumcyanid nach der Methode von Schulz[1]) darstellen kann. Dieser gibt an, kleine, weiße, dem Kalziumcyanid gleichende Krystalle von Magnesiumcyanid erhalten zu haben, durch Auslaugen des zur Zersetzung erhitzten Magnesiumferrocyanides mit Wasser und Eindampfen bis zur Krystallisation. In seinen weiteren Ausführungen finden wir noch die Angabe, daß das Salz an der Luft beständiger sei, als die Erdalkalicyanide.

In Lösung hatte schon Scheele[2]) Magnesiumcyanid erhalten, indem er frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd in wässriger Blauräure auflöste. Fr. Fichter und Chr. Schölly[3]) haben bei der Untersuchung der Reaktion von Magnesiumnitrid auf Kohlenoxyd gelegentlich Blausäuregeruch wahrgenommen, den sie dem Magnesiumcyanid zuschrieben; doch gelang es ihnen nicht, durch die angeführte Reaktion mehr als nur Spuren von Cyanid zu bekommen, obschon Briegleb und Geuther[4]) glaubten, auf diesem Wege Magnesiumcyanid erhalten zu haben. Als Fichter und Schölly versuchten, festes Magnesiumcyanid darzustellen, erkannten sie die Schwierigkeiten dieser Aufgabe, die in der Hydrolysierbarkeit des Salzes liegt. Endlich ist in der Literatur auch die Bildungswärme des Magnesiumcyanids angegeben von R. Varet[5]), der sie zu 112 cal. bestimmte; doch hat er ganz indirekt gearbeitet und das Salz nur in verdünnter wässriger Lösung aus Baryumcyanid und Magnesiumsulfat erhalten.

---

[1]) Schulz, Diss. Göttingen 1856; J. pr. Ch. 68, 257 (1856).
[2]) Opuscula 2. 148 (1782).
[3]) Helv. 3. 298 (1920).
[4]) A. 123. 235 (1862).
[5]) Bl. [3], 15, 206 (1896).

Ich habe zuerst verschiedentlich versucht, aus Magnesiumhydroxyd und Cyanwasserstoffsäure nach der Scheele'schen Methode das Magnesiumcyanid darzustellen; doch, obwohl ich eine wässrige Lösung von Magnesiumcyanid erhielt, glückte es mir nicht, das Salz zur Krystallisation zu bringen, denn sowohl beim Erwärmen auf Wasserbadtemperatur, als auch beim Stehen im Vakuumexsikkator, trat Hydrolyse ein, und ich erhielt zum Schluß stets nur Magnesiumhydroxyd, das durch Blausäurehumus schwarzbraun gefärbt war. Ich suchte nun nach andern Methoden, Magnesiumcyanid darzustellen, wovon in den weiteren Ausführungen dieser Arbeit die Rede sein wird.

Versuch der Darstellung von Magnesiumcyanid aus Magnesium-metall.

Magnesium-metall wird von wasserfreier Blausäure nicht angegriffen; dissoziirt man hingegen Blausäure durch Zusatz von Wasser, so löst sich das Metall je nach dem Grad der Dissoziation mehr oder weniger schnell auf. Um dieses Lösungsvermögen zu veranschaulichen, brachte ich in 5 Reagenzgläser je 0.1 gr Magnesiumspähne und 5 cm^3 wasserfreie Blausäure und verdünnte diese so, daß im Reagenzglas Nr. 1 die Blausäurekonzentration 5%, im Reagenzglas Nr. 2 10%, im Reagenzglas Nr. 3 25%, im Reagenzglas Nr. 4 50%, im Reagenzglas Nr. 5 75% betrug.

Mit 5% HCN löste sich das Mg völlig auf nach 38 Min.
„ 10% „ „ „ „ „ „ „ „ 24 „
„ 25% „ „ „ „ „ „ „ „ 32 „
„ 50% „ „ „ „ „ „ „ „ 70 „
„ 75% „ „ „ „ „ „ „ „ 130 „
„ 100% „ löste sich das Metall nicht auf.

Am raschesten gelingt also der Versuch mit 10%iger Säure, bei der die Wassermenge eine genügende Dissoziation gestattet, ohne daß doch die Konzentration der Lösung zu niedrig wäre. Die Messungen haben nur orientierenden Charakter, denn es läßt sich nicht verhindern, daß während des Auflösungsprozesses infolge der Wasserstoffentwicklung Blausäure entweicht und die Konzentration stets abnimmt.

Die Lösungen versuchte ich sorgfältig zu konzentrieren, indem ich das Wasser in einer Blausäureatmosphäre verdunsten ließ. Es wurde dies so bewerkstelligt, daß ein Vakuumexsikkator mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen wurde, durch den zwei Glasröhrchen führten. Während das eine Ende dieser Röhrchen direkt zur Wasserstrahlluftpumpe führte, war das andere kapillar ausgezogen und tauchte mit seiner Spitze in das Becherglas, in welchem sich die zu verdunstende Lösung befand. Das zweite Ende des Kapillarrohres war in Verbindung mit einer Blausäureflasche. Auch hier machten sich dieselben Schwierigkeiten wie in den vorhergehenden Versuchen geltend. Das Magnesiumcyanid unterliegt dermaßen leicht der Hydrolyse, daß eine Lösung von Magnesiumcyanid schon beim bloßen Evakuieren im Exsikkator, sobald der Blausäureüberschuß entweicht, hydrolytisch gespalten wird und Magnesiumhydroxyd ausfällt. So erhielt ich z. B. aus einer Probe dargestellt aus 25%iger Blausäure nach dem Verdunsten bis zur reichlichen Ausscheidung von Niederschlag folgende Werte:

1.0569 gr Subst. gaben 0.0865 gr AgCN entspr. 1.59% CN
0.6748 gr „ „ 1.2103 gr $Mg_2P_2O_7$ „ 39.17% Mg

$Mg(CN)_2$	Ber.	CN	68.15%	Mg	31.85%
	Gef.	„	1.59%	„	39.17%
$Mg(OH)_2$	Ber.	„	—	„	41.69%

Um zu untersuchen, ob wenigstens in den erhaltenen Lösungen das Verhältnis des Magnesiums zum Cyan dem Magnesiumcyanid entspricht, verdünnte ich je 10 cm^3 wasserfreie Blausäure so mit Wasser, daß im Versuch Nr. 1 eine 5%ige, in Nr. 2 eine 15%ige und in Versuch Nr. 3 eine 25%ige Blausäurelösung entstand, und versetzte diese drei mit einem Überschuß von Magnesium-metall. (Mit 50%iger Blausäure liefert Magnesiummetall eine dicke Masse von Magnesiumhydroxyd.) Nachdem die Blausäure zur Auflösung des Magnesiums verbraucht war, was sich daraus zu erkennen gab, daß sich eine Magnesiumhydroxydhaut an der Flüssigkeitsoberfläche bildete, bestimmte ich in je 10 cm^3 dieser Lösungen Cyan-ion und Magnesium-ion und erhielt folgende Werte:

Nr. 1 $AgCN = 1.4134$ gr; $CN' = 0.2746$ gr
$Mg_2P_2O_7 = 0.5530$ gr; $Mg^{\cdot\cdot} = 0.1207$ gr
Die vorhandene Menge Cyan beträgt 106.28% der berechneten. In 10 cm³ der Lösung sind enthalten 0.3792 gr Magnesiumcyanid und 0.0162 gr CN' resp. 0.0168 gr entspr. 0.0168 gr freier Cyanwasserstoffsäure. Die Lösung war in Bezug auf Magnesiumcyanid 0.9934-n.

Nr. 2 $AgCN = 2.0330$ gr; $CN' = 0.3950$ gr
$Mg_2P_2O_7 = 0.7990$ gr; $Mg^{\cdot\cdot} = 0.1745$ gr
Die vorhandene Menge Cyan-ion beträgt 105.81% der berechneten. In 10 cm³ der Lösung sind enthalten 0.5476 gr Magnesiumcyanid und 0.0217 gr Cyan-ion resp. 0.0225 gr freie Cyanwasserstoffsäure. Die Lösung war in Bezug auf Magnesiumcyanid 1.435-n.

Nr. 3 $AgCN = 1.4364$ gr; $CN' = 0.2789$ gr
$Mg_2P_2O_7 = 0.5706$ gr; $Mg^{\cdot\cdot} = 0.1246$ gr
Die vorhandene Menge Cyan-ion beträgt 104.64% der berechneten. In 10 cm³ der Lösung sind enthalten 0.3912 gr Magnesiumcyanid und 0.0124 gr Cyan-ion resp. 0.0128 gr freie Cyanwasserstoffsäure. Die Lösung war in Bezug auf Magnesiumcyanid 1.025-n.

Eine normale Lösung von Magnesiumcaynid müßte im Liter $^1/_2 \times 76.55 = 38.175$ gr oder in 10 cm³ 0.3817 gr Magnesiumcyanid enthalten.

Auffallend ist es, daß die endgiltige Konzentration an Magnesiumcyanid in den drei Lösungen so ähnlich und fast unabhängig von der Konzentration der ursprünglich verwendeten Blausäure (5% = 1.85-n.; 15% = 5.55-n.; 25% = 9.25-n.) ist. Das kommt davon her, daß der leichtflüchtige Cyanwasserstoff durch die starke Wasserstoffentwicklung mitgerissen wird. Mit 15%iger Blausäure erhält man die konzentrierteste Lösung, weil der Auflösungsprozeß am raschesten verläuft und darum die Blausäureverluste am geringsten sind. Es sei noch erwähnt, daß sich die Lösungen bald braun färbten. (Diese Bräunung scheint mit neutralisierter Blausäure rascher und stärker einzutreten als mit unveränderter freier Säure.)

Ich habe dann versucht, auf Grund des Prinzips der Massenwirkung, das entstandene Magnesiumcyanid durch Zugabe eines großen Überschusses von wasserfreier Blausäure zu fällen; doch auch dieser Versuch verlief ohne Resultat, offenbar weil das Magnesiumcyanid in Wasser zu leicht löslich ist.

Aus dieser außerordentlichen Löslichkeit und aus der großen Hydrolysierbarkeit ergibt sich der Schluß, daß es unmöglich ist, aus einer wässrigen Lösung das Magnesiumcyanid in fester Form zu erhalten. Die große Hydrolysierbarkeit ist verständlich, wenn man die Schwäche der Blausäure und die Schwäche der Base Magnesiumhydroxyd in Betracht zieht. Cyanide von derart schwachen Basen können nur existieren, wenn sie unlöslich sind (die Schwermetallcyanide), oder wenn sie zwar löslich, aber nicht dissoziiert sind, wie Mercuricyanid; aber wenn keine der beiden Voraussetzungen zutrifft, so ist das Cyanid, bei Gegenwart von Wasser, der Hydrolyse unterworfen.

Versuche der Darstellung des Magnesiumcyanids unter Ausschluß des Wassers.

Um der Gefahr der leichten Hydrolysierbarkeit des Magnesiumcyanids auszuweichen, versuchte ich das Salz unter jeglichem Ausschluß von Wasser und Feuchtigkeit darzustellen.

Ausgehend von der Überlegung, daß sich sowohl Magnesiumacetat, als auch Ammoniumcyanid in absolutem Alkohol lösen, vermischte ich äquivalente Mengen der beiden Salze, hoffend, diese würden zusammen reagieren nach der Gleichung:

$$Mg(CH_3COO)_2 + 2\,NH_4CN = Mg(CN)_2 + 2\,NH_4CH_3COO.$$

Doch es zeigte sich, daß die Lösung selbst nach stundenlangem Stehen und nach kräftigem Schütteln in einer wohlverschlossenen Pulverflasche unverändert blieb. Man kann unmöglich sagen, ob die gehoffte Umsetzung ausblieb, vielleicht infolge ungenügender Dissoziation in dieser alkoholischen Lösung, oder ob Magnesiumcyanid auch in

Alkohol löslich ist, sodaß es eben nicht ausfallen konnte. Ich versuchte auch so zu verfahren, daß ich Magnesiumacetat in absolutem Alkohol löste und darauf wasserfreie Blausäure zugab. Nun versetzte ich die ganze Lösung vorsichtig mit alkoholischem Ammoniak, sodaß die Lösung eben noch schwach sauer reagierte; doch auch dieser Versuch verlief ohne ersichtliche Bildung von Magnesiumcyanid.

In der Zeitschrift für anorganische Chemie bringt Julius Meyer[1]) eine Methode zur Gewinnung von Lithiumcyanid, dessen Herstellung ebenfalls bisher durch die große Löslichkeit des Salzes erschwert wurde. Er suspendierte Lithiumhydroxyd in absolutem Äther, gab darauf wasserfreie Blausäure im Überschuß dazu und schüttelte kräftig unter Eiskühlung. Das durch die Reaktion frei werdende Wasser soll genügen, um einen Teil des entstandenen Lithiumcyanids zu lösen und die ganze Salzmasse in einen dicken Brei zu verwandeln. Die Blausäure und der Äther wurden darauf abgegossen und die Substanz nach dem Trocknen analysiert. Allerdings hat Meyer nur Lithiumbestimmungen durchgeführt, obwohl eine Cyanbestimmung viel eher Aufschluß über die richtige Zusammensetzung des entstandenen Salzes gegeben hätte, denn das Gewicht des Cyan-ions ist bedeutend größer, als dasjenige des Lithium-ions, und der Lithiumgehalt des Lithiumhydroxydes (mit 1 Mol Krystallwasser) nicht sehr verschieden vom Lithiumgehalt des Lithiumcyanids.

Ich verfuhr nun in analoger Weise wie Meyer, versetzte getrocknetes Magnesiumhydroxyd mit wasserfreier Blausäure, gab absoluten Äther dazu und schüttelte kräftig während zirka einer Stunde. Dann wurde der Äther und die Blausäure abgegossen und die so erhaltene Masse im Vakuumexsikkator getrocknet und analysiert. Die Bestimmung führte ich so durch, daß die Substanz, die zur Cyanbestimmung dienen sollte, aus dem Wägegläschen direkt in ein Becherglas, in dem sich etwas wässrige Natronlauge befand, gegossen wurde. Diese Vorsichtsmaßregel bezweckt den Verlust an Blausäure durch die hydrolysierende Wirkung der Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Die Lösung wurde dann

[1]) Z. an. Ch. 115, 203 (1921).

abfiltriert und nach Liebig mit 0.1-n. Silbernitratlösung titriert. Die Substanz, die zur Bestimmung des Magnesiumions diente, wurde in einen Tiegel gewogen und durch Glühen im Magnesiumhydroxyd übergeführt. Versuch Nr. 1 wurde durchgeführt mit völlig bei 100° getrocknetem Magnesiumhydroxyd. Bei Versuch Nr. 2 wurde feuchtes Magnesiumhydroxyd verwendet (frisch gefälltes und auszentrifugiertes Magnesiumhydroxyd). Bei Versuch Nr. 3 wurde versucht, ein eben noch feuchtes Präparat von Magnesiumhydroxyd zu erhalten, das gerade noch von Blausäure gelöst wurde. Zu diesem Zwecke trocknete ich das gefällte Magnesiumhydroxyd durch succesive Behandlung mit Alkohol und Äther.

Versuch Nr. 1

I. 0.6180 gr Subst. gaben 0.0260 gr AgCN entspr. 0.0050 gr CN'
II. 1.2220 gr „ „ 2.3300 gr $Mg_2P_2O_7$
In Prozenten 0.817% CN' 41.64% $Mg^{\cdot\cdot}$

$Mg(CN)_2$ Ber. Mg 31.85% CN 68.15%
Gef. „ 41.64 „ 0.82
$Mg(OH)_2$ Ber. „ 41.69

Versuch Nr. 2

III. 1.0860 gr Subst. verbrauchten 1 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0052 gr CN'
IV. 0.8370 gr „ gaben 0.5705 gr MgO
In Prozenten 0.48% CN' 41.11% $Mg^{\cdot\cdot}$

Versuch Nr. 3

V. 0.4815 gr Subst. verbrauchten 0.00 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$
VI. 0.3820 gr „ gaben 0.2560 gr MgO
In Prozenten 0.00% CN' 40.42% $Mg^{\cdot\cdot}$

Während in Versuch Nr. 1 das Magnesiumhydroxyd nur ganz unvollkommen reagiert hatte, da kein Wasser zur Dissoziation der Blausäure zugegen war, fand bei den andern Versuchen zwar Lösung des Hydroxydes statt, indem das Produkt nachher an den Wänden klebte, aber, bedingt durch die leichte Hydrolysierbarkeit des Magnesiumcyanids, wurde eben am Ende doch nur noch Magnesiumhydroxyd

gefunden. Sobald nur eine Spur von Wasser zugegen war, erhielt ich unter keinen Umständen Magnesiumcyanid, sondern nur Magnesiumhydroxyd.

Darstellung des Magnesiumcyanids aus Magnesiumferrocyanid.

Analog der Darstellung des Kaliumcyanids aus Kaliumferrocyanid, habe ich versucht, Magnesiumcyanid aus Magnesiumferrocyanid darzustellen. Schon Schulz hatte ja diesen Weg eingeschlagen; ich glaube aber, in den vorhergehenden Abschnitten klar bewiesen zu haben, daß dasjenige, was Schulz als Magnesiumcyanid betrachtete, nichts anderes als Magnesiumhydroxyd war.

W. Eidmann[1]) gibt an, daß er ein unreines Magnesiumcyanid durch Glühen von Magnesiumferrocyanid erhielt, welches sich im wesentlichen nach folgender Gleichung umsetzt:

$$Mg_2\,[Fe(CN)_6] = 2\,Mg(CN)_2 + FeC_2 + N_2.$$

Ich kann die Versuche von Eidmann nicht als Beweis der gelungenen Darstellung von Magnesiumcyanid anerkennen. Denn erstens hat Eidmann das angebliche Magnesiumcyanid weder isoliert noch analysiert. Zweitens hat er die intermediäre Bildung des Cyanids angenommen, deshalb, weil er beim Erhitzen des Reaktionsproduktes aus Magnesiumferrocyanid mit Magnesiummetall Magnesiumnitrid erhielt. Ich werde unten beweisen, daß Magnesiumferrocyanid, schon für sich erhitzt, Magnesiumnitrid liefert. Aus der bloß qualitativen Untersuchung Eidmanns läßt sich nicht entnehmen, ob er mehr Magnesiumnitrid erhalten hat, als ihm die direkte Erhitzung von Magnesiumferrocyanid ergeben hätte.

Magnesiumferrocyanid stellte ich durch Kochen von Berlinerblau mit Magnesiumhydroxyd dar. Ich erhielt so, durch wiederholte Umkrystallisation, schöne, gelbe, asymetrische Nadeln, die sternförmig gruppiert, mit 4 Mol. Krystallwasser auskrystallisierten.

[1]) W. Eidmann, Journal f. prakt. Ch. [2] 59, 8. (1899).

Krystallwasserbestimmung:

Im Exsikkator gaben 0.8807 gr
eine Gewichtsabnahme von 0.2018 gr
$Mg_2\,[Fe(CN)_6] + 4\,H_2O$ Ber. H_2O 21.67%
Gef. „ 22.40%

In der Literatur wird ein Deca-, ein Hepta- und Hexahydrat angeführt[1]). Das vorliegende Hydrat scheint jedoch noch nicht bekannt zu sein. Durch sorgfältiges Trocknen im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur erhielt ich das wasserfreie Salz, das farblos war und als Ausgangsmaterial für meine weiteren Untersuchungen diente. Trocknet man bei erhöhter Temperatur, so tritt sehr leicht Blaufärbung und Zersetzung ein, vermutlich unter Bildung von Berlinerblau und Magnesiumkarbonat:

$$7\,Mg_2\,[Fe(CN)_6] + 14\,CO_2 + 12\,H_2O + O_2 = 14\,MgCO_3 + Fe_4\,[Fe(CN)_6]_3 + 24\,HCN$$

Durch Titration mit Permanganat fand ich im sorgfältig getrockneten weißen Salz folgende Werte:

0.2174 gr Subst. verbrauchten 5.7 cm^3 $KMnO_4$-Lösung, die 0.001176 gr Sauerstoff in 1 cm^3 enthielt. Gehalt an $Mg_2\,[Fe(CN)_6] = 100.5\%$.

Das Erhitzen auf höhere Temperatur geschah in einem elektrischen Kohlenrohr-Widerstandsofen, worin sich eine 50 cm lange Porzellanröhre befand, deren beide Enden durch Gummiligaturen mit zwei rund geschmolzenen Glasröhren verschlossen waren. Es gestattete diese Einrichtung eine Beobachtung der Substanz während des Vorganges. Die Temperatur wurde vermittelst eines Le Chatelier-Thermoelementes, dessen Lötstelle in der Mitte des Ofens lag, gemessen. Die Substanz wurde in einem Porzellanschiffchen abgewogen, in den Ofen gebracht und durch das im Ofen liegende Rohr ein schwacher, getrockneter Wasserstoffstrom geleitet. (Es wurde dafür Sorge getragen, daß das Schiffchen stets neben die Lötstelle des Thermoelementes zu liegen kam.) Wasserstoff wurde als indifferentes Gas verwendet, denn von Luft oder Kohlendioxyd mußte wegen der Zersetzlichkeit des Magnesiumferrocyanids abgesehen

[1]) M. K. Hofmann's Lexikon d. Anorgan. Verbindungen II. 176.

werden. Dann wurde langsam angeheizt und auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Am Ende des Versuches wurde mit dem Öffnen des Rohres so lange gewartet, bis das Thermoelement wieder 0 Volt anzeigte. Erst dann wurde das Rohr geöffnet und die Substanz sofort analysiert.

Beabsichtigte ich eine Cyanbestimmung durchzuführen, so verfuhr ich auf folgende Art: die vorher abgewogene und umgesetzte Substanz wurde nach dem Ende des Versuches sofort in verdünnte Natronlauge gebracht, um Verluste durch die hydrolysierende Wirkung der Luftfeuchtigkeit auszuschließen, dann von den unlöslichen Teilen [$Mg(OH)_2$, FeC_2, C] abfiltriert, das Filter ausgewaschen und die Lösung nach Liebig mit Silbernitrat titriert.

Ich stellte zuerst eine Versuchsreihe an, unter Innehaltung derselben Menge Ausgangsmaterial und derselben Zeitdauer und variierte nur die Temperatur. Die Hauptbedingung für das Gelingen der Versuche ist der völlige Ausschluß der Feuchtigkeit. Das Magnesiumferrocyanid muß vor allem ganz sorgfältig getrocknet werden. Das wasserfreie Magnesiumcyanid ist aber hygroskopisch, und es ist deshalb von großem Wert, daß die Substanz schnell abgewogen wird. Die Luft in der Röhre muß völlig vom Wasserstoff verdrängt werden, ansonst sich dieser bei höherer Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbindet. Das Wasser setzt sich dann im vorderen Teil der Röhre fest, und während der Abkühlungsperiode spaltet es das entstandene Magnesiumcyanid in Magnesiumhydroxyd und Blausäure.

Bevor ich die Resultate dieser Untersuchungen anführe, möchte ich noch speziell erwähnen, daß die Substanz im Schiffchen nach der Umsetzung, so wie sie an die Luft kam, stark nach Blausäure roch, selbst dann, wenn nur in geringen Spuren Magnesiumcyanid entstanden war. Dieser intensive Geruch verschwand hingegen schon im Verlaufe von wenigen Minuten, und selbst bei den Versuchen, die unter den günstigsten Bedingungen ausgeführt wurden, war nach halbstündigem Stehen an der Luft kein Cyanwasserstoffgeruch mehr festzustellen. Wir können aus dieser Tatsache wiederum schließen, daß Magnesiumcyanid sich

ungemein leicht hydrolysiert, und daß die Behauptung Schulze's, es sei beständiger als die Cyanide der anderen Erdalkalien, absolut unhaltbar ist.

Versuche mit konstanter Zeitdauer (3 Stunden).

Nr. 1 1 gr Mg_2 [Fe $(CN)_6$] bei 200°
verbrauchten 0.75 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0057 gr $Mg(CN)_2$
oder 0.977 % Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 2 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 200°
verbrauchten 1 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0076 gr $Mg(CN)_2$
oder 1.32 % Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 3 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 300°
verbrauchten 1.75 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0133 gr $Mg(CN)_2$
oder 2.22 % Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 4 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 400°
verbrauchten 2.53 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0193 gr $Mg(CN)_2$
oder 3.29 % Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 5 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 450°
verbrauchten 2.85 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0217 gr $Mg(CN)_2$
oder 5.713 % Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 6a 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 500°
verbrauchten 2.35 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0179 gr $Mg(CN)_2$
oder 3.06 % Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 6b 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 500°
verbrauchten 2.48 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0189 gr $Mg(CN)_2$
oder 3.23 % Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 7 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 600°
verbrauchten 0.79 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0063 gr $Mg(CN)_2$
oder 1.029 % Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 8 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 700°
verbrauchten 0.23 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0017 gr $Mg(CN)_2$
oder 0.299 % Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 9 0 gr Mg_2 $[Fe(CN)_6]$ bei 800°
verbrauchten 0.00 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.00 gr $Mg(CN)_2$
oder 0.00% Ausbeute an Magnesiumcyanid

Versuche mit kürzerer und längerer Dauer.

Nr. 10 1 gr Mg_2 $[Fe(CN)_6]$ bei 450° Versuchsdauer 2 Std.
verbrauchten 2.45 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0187 gr $Mg(CN)_2$
oder 3.19% Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 11 1 gr Mg_2 $[Fe(CN)_6]$ bei 450° Versuchsdauer 4 Std.
verbrauchten 3.56 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0271 gr $Mg(CN)_2$
oder 4.64% Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 12 1 gr Mg_2 $[Fe(CN)_6]$ bei 450° Versuchsdauer 5 Std.
verbrauchten 2.22 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.0169 gr $Mg(CN)_2$
oder 2.89% Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Nr. 13 1 gr Mg_2 $[Fe(CN)_6]$ bei 450° Versuchsdauer 6 Std
verbraucht. 1.75 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$ entspr. 0.00133 gr $Mg(CN)_2$
oder 2.28% Ausbeute an Magnesiumcyanid.

Aus diesen Werten folgt, daß eine vierstündige Versuchsdauer die Magnesiumcyanidbildung begünstigen würde, während sowohl eine kürzere, als auch eine längere Versuchsdauer von Nachteil auf die Cyanidbildung wäre.

Tragen wir die bei den dreistündigen Versuchen erhaltenen Resultate in ein Koordinatensystem ein, indem wir auf der Abszisse die Temperaturen, auf der Ordinate die Anzahl der verbrauchten cm^3 0.1-n. Silbernitratlösung anschreiben, so erhalten wir eine ansteigende Kurve, die jedoch bei 450° plötzlich umkehrt, um bei 750° wieder auf den Nullpunkt zu gelangen. Die Erklärung hierfür ist leicht zu finden. Schon bei Versuchen, die bei 400° durchgeführt werden, in erhöhtem Maße jedoch bei solchen von 500° und 600°, macht sich neben dem Blausäuregeruch auch noch ein deutlicher Geruch nach Ammoniak bemerkbar, der schließlich bei 700° dermaßen überhand nimmt, daß er den

Blausäuregeruch völlig zurückdrängt. Es ist dies ein Zeichen, daß neben der schon erwähnten Reaktion

$$Mg_2\,[Fe(CN)_6] = 2\,Mg(CN)_2 + FeC_2 + N_2$$

ein zweiter Vorgang unter Bildung von Magnesiumnitrid stattfindet, der bei erhöhter Temperatur die Umsetzung völlig beherrscht nach der Gleichung

$$3\,Mg_2\,[Fe(CN)_6] = 2\,Mg_3N_2 + 3\,FeC_3 + 7\,N_2 + 12\,C$$

Das entstandene Magnesiumnitrid reagiert bekanntlich mit der Feuchtigkeit der Luft unter Freiwerden von Ammoniak. Ich habe deshalb auch Versuche angestellt, die über diesen Vorgang Aufschluß geben sollen.

Zur Bestimmung des Magnesiumnitrids wurde die Substanz sofort beim Herausnehmen aus dem Rohre in ein Becherglas mit etwas Schwefelsäure, die zur Aufnahme des freiwerdenden Ammoniaks diente, gebracht. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wurde das Ammoniak nach dem bekannten Verfahren mit Natronlauge abdestilliert und titriert. Auf diese Weise erhielt ich folgende Werte:

Nr. 14 1 gr $Mg_2\,[Fe(CN)_6]$ bei 400°, Versuchsdauer 3 Std. verbrauchten 0.7 cm³ n.-HCl entspr. 0.012 gr NH_3 oder 13.68% Ausbeute an Magnesiumnitrid.

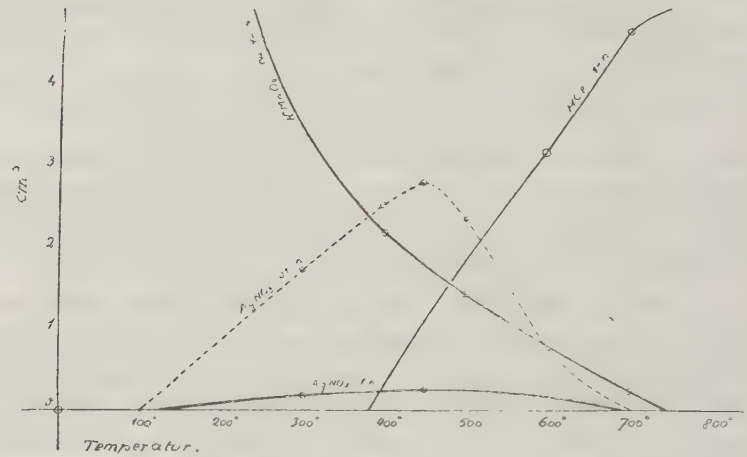
Nr. 15 1 gr $Mg_2\,[Fe(CN)_6]$ bei 500°, Versuchsdauer 3 Std. verbrauchten 2 cm³ n.-HCl entspr. 0.034 gr NH_3 oder 39.08% Ausbeute an Magnesiumnitrid.

Nr. 16 1 gr $Mg_2\,[Fe(CN)_6]$ bei 600°, Versuchsdauer 3 Std. verbrauchten 3.2 cm³ n.-HCl entspr. 0.0544 gr NH_3 oder 62.53% Ausbeute an Magnesiumnitrid.

Nr. 17 1 gr $Mg_2\,[Fe(CN)_6]$ bei 700°, Versuchsdauer 3 Std. verbrauchten 4.70 cm³ n.-HCl entspr. 0.0799 gr NH_3 oder 90.69% Ausbeute an Magnesiumnitrid.

Nr. 18 1 gr $Mg_2\,[Fe(CN)_6]$ bei 800°, Versuchsdauer 3 Std. verbrauchten 5.1 cm³ n.-HCl entspr. 0.0868 gr NH_3 oder 99.67% Ausbeute an Magnesiumnitrid.

Um diese Werte graphisch darzustellen, habe ich dieselben wie die Werte für Magnesiumcyanid auf derselben Tabelle eingetragen.



Wir können deutlich ersehen, daß bei der Temperatur, wo das Magnesiumnitrid zu entstehen beginnt, die Bildung des Magnesiumcyanids zurückgedrängt wird, denn wir müssen wohl berücksichtigen, daß der Cyangehalt mit einer 0.1-n. Silbernitratlösung, das Ammoniak aber mit einer n.-HCl-Lösung titriert wurden, sodaß die Nitridkurve gegenüber der Cyankurve aufs 10fache zu erhöhen ist. Beim Erhitzen des Magnesiumferrocyanids auf höhere Temperatur erfolgt die Umsetzung im wesentlichen zu Gunsten des Nitrids, und die Bildung des Cyanids spielt eine umso untergeordnetere Rolle, je höher die Temperatur ist.

Zum Schlusse bestimmte ich durch Titration mit Kaliumpermanganat den Anteil von Magnesiumferrocyanid, der an der Umsetzung nicht teilnahm und somit unverändert blieb.

Die Permanganatlösung enthielt 0.001176 gr Sauerstoff im cm^3; es würde somit 1 cm^3 Kaliumpermanganat dieser Konzentration 0.03831 gr Magnesiumferrocyanid entsprechen.

$$10\ Mg_2\ [Fe(CN)_6] + 2\ KMnO_4 + 23\ H_2SO_4 = 10\ H_3\ [Fe(CN)_6] + 2\ K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 20\ MgSO_4 + 8\ H_2O$$

Nr. 19 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$[bei 400°, Versuchsdauer 3 Std. verbrauchten 22.2 cm^3 $KMnO_4$ entspr. 0.8505 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] oder 85.05% unzersetztes Magnesiumferrocyanid.

Nr. 20 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 500°, Versuchsdauer 3 Std. verbrauchten 15.1 cm^3 $KMnO_4$ entspr. 0.5785 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] oder 57.85% unzersetztes Magnesiumferrocyanid.

Nr. 21 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 600°, Versuchsdauer 3 Std. verbrauchten 9.3 cm^3 $KMnO_4$ entspr. 0.3563 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] oder 35.63% unzersetztes Magnesiumferrocyanid.

Nr. 22 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 700°, Versuchsdauer 3 Std. verbrauchten 0.95 cm^3 $KMnO_4$ entspr. 0.0362 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] oder 3.64% unzersetztes Magnesiumferrocyanid.

Nr. 23 1 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] bei 800°, Versuchsdauer 3 Std. verbrauchten 0.00 cm^3 $KMnO_4$ entspr. 0.00 gr Mg_2 [$Fe(CN)_6$] oder 0.00% unzersetztes Magnesiumferrocyanid.

Tabellarische Übersicht der Ausbeuten.

400°	3 h	Versuch Nr. 19	85.05%	unzersetzt
		„ „ 14	13.68 „	Nitrid
		„ „ 4	3.30 „	Cyanid
			102.03%	
500°	3 h	Versuch Nr. 20	57.85%	unzersetzt
		„ „ 15	39.08 „	Nitrid
		„ „ 6a, 6b	3.15 „	Cyanid
			100.08%	
600°	3 h	Versuch Nr. 21	35.63%	unzersetzt
		„ „ 16	62.54 „	Nitrid
		„ „ 7	1.03 „	Cyanid
			99.20%	
700°	3 h	Versuch Nr. 22	3.64%	unzersetzt
		„ „ 17	91.85 „	Nitrid
		„ „ 8	0.30 „	Cyanid
			95.79%	
800°	3 h	Versuch Nr. 23	0.00%	unzersetzt
		„ „ 18	99.67 „	Nitrid
		„ „ 9	0.00 „	Cyanid
			99.67%	

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung deutlich, daß die Bildung von Magnesiumcyanid aus Magnesiumferrocyanid nur eine Nebenreaktion ist, die nur zwischen 400° und 500° eine gewisse Bedeutung besitzt, aber bei weiterer Temperatursteigerung völlig zurückgedrängt wird von der alles überwuchernden Nitridbildung.

Es mag bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, daß in der wissenschaftlichen Literatur keine ähnlichen systematischen Untersuchungen über die Zersetzung des Kaliumferrocyanids zu Kaliumcyanid zu finden sind.

Über die Darstellung von Magnesiumsilbercyanid.

Da es mir nicht geglückt ist, das Magnesiumcyanid in fester Form darzustellen, habe ich versucht, seine Existenz in der Lösung durch Umwandlung in das Magnesiumsalz einer komplexen, von der Blausäure abgeleiteten Säure zu beweisen, und wählte dazu die Silbercyanwasserstoffsäure, die zu den schwachen Säuren gehört, jedoch wesentlich stärker als Blausäure ist.

Zur Darstellung des Salzes wurde folgender Weg eingeschlagen: Ein Überschuß von Magnesiummetall wurde mit ca. 25% Blausäure zusammengebracht und nach vollzogener Reaktion die Lösung filtriert. Hierauf wurde die erhaltene Magnesiumcyanidlösung mit Silbernitratlösung versetzt; es entsteht an der Einfallstelle ein Niederschlag von Silbercyanid, der sich aber sofort im Überschuß des Magnesiumcyanids wieder auflöst. Diese Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$Mg^{\cdot\cdot} + 2\,CN' + 2\,Ag^{\cdot} + 2\,NO_3' = Mg^{\cdot\cdot} + 2\,NO_3' + 2\,AgCN$$
$$2\,AgCN + Mg^{\cdot\cdot} + 2\,CN' = Mg^{\cdot\cdot} + 2\,Ag(CN)_2'$$

Ich versetzte nun mit soviel Silbernitratlösung, daß eben noch gerade eine bleibende Trübung von Silbercyanid entstand; von dieser wurde abfiltriert und die Lösung im Exsikkator über Schwefelsäure unter fortwährendem Evakuieren der Krystallisation überlassen. Nach einigen Tagen schon, insofern man nicht allzu verdünnte Lösungen angewandt hatte, beginnt das Magnesium-Silberkomplexsalz auszukrystallisieren. Da die Silbercyanwasserstoffsäure bedeutend stärker als die Blausäure ist, so unterliegt auch ihr Magnesiumsalz nicht dermaßen der Hydrolyse wie das Magnesiumcyanid, und die Krystallisation verläuft ziemlich glatt. Man darf dabei nicht außer Acht lassen, daß in der Lösung noch Magnesiumnitrat enthalten ist. Das Magnesiumnitrat ist in Wasser äußerst leicht (bei 0° 39.96 Teile in 100 Teilen Lösung), das Magnesiumsilbercyanid schwerer löslich (bei 15° wurden in 5 cm^3 einer gesättigten Lösung 0.8557 gr Silberchlorid gefällt, was 1.271 gr Magnesiumsilbercyanid

entspricht. Es folgt daraus eine Löslichkeit von 25.42 Teilen in 100 Teilen Lösung), dadurch läßt sich die Trennung dieser beiden Salze ziemlich leicht bewerkstelligen; trotzdem erfordert die Krystallisation einige Geschicklichkeit. Man verfährt am besten so, daß man Sorge dafür trägt, daß die Krystalle stets von Mutterlauge überdeckt sind. Haben die Krystalle eine ansehnliche Größe erhalten, so werden sie mittels eines Spatels aus der Mutterlauge herausgefischt, auf Filtrierpapier abgepreßt und sofort in eine gut verschließbare Flasche gebracht. Nach so erfolgter viermaliger Umkrystallisation habe ich keine Nitratreaktion mehr gefunden und bin dazu übergegangen, das Salz zu analysieren. Ich habe feststellen können, daß zwei Salze in zwei verschiedenen Formen manchmal nebeneinander auskrystallisieren, und zwar als monokline Tafeln, die nach der Basisfläche ausgebildet sind, und Nadeln. Die monoklinen Tafeln sind beständiger als die Säulen, und ihr Zerfall läßt sich leicht unter dem Mikroskop verfolgen. Bei der Auskrystallisation ist es mir geglückt, Präparate, die aus lauter Nadeln und auch solche, die aus lauter monoklinen Blättchen bestanden, zu erhalten; unter welchen Bedingungen die eine oder die andere Modifikation entsteht, konnte ich nicht genauer ermitteln. Aus den unten angeführten Analysenwerten läßt sich ersehen, daß die monoklinen Prismen folgende Zusammensetzung besitzen: $Mg\,[Ag(CN)_2]_2 + 4\,H_2O$, sie sind also das normale Salz; den Nadeln liegt folgende Zusammensetzung $Mg\,[Ag(CN)_3]$ zu Grunde, sie sind also ärmer an Silber. Sie scheinen beim Umkrystallisieren des ersten Salzes unter teilweiser Zersetzung zu entstehen.

Analyse der monoklinen Prismen
(durchgeführt von A. Schnider)

Magnesium-disilber-tetracyanid-tetrahydrat.

I. 0.4153 gr Subst. gaben 0.2843 gr AgCl
II. 0.8011 gr „ „ 0.5526 gr AgCl
III. 0.3001 gr „ „ 0.0774 gr $Mg_2P_2O_7$
IV. 0.4202 gr „ „ 0.1118 gr $Mg_2P_2O_7$
V. 0.7102 gr „ „ 0.9785 gr AgCN

VI. 0.4141 gr Subst. wurden mit 50 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$-Lösung versetzt und abfiltriert. Bei der Rücktitration verbrauchte das Filtrat 10.2 cm^3 0.1-n. NH_4CNS. Somit sind verbraucht 39.8 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$-Lösung.

VII. 0.5105 gr „ gaben im Exsikkator über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von 0.0962 gr.

VIII. 0.8221 gr „ gaben einen Verlust von 0.1439 gr.

$Mg\,[Ag(CN)_2] + 4\,H_2O$

Ber. Ag 51.84% Mg 5.84% CN 25.00% H_2O 17.32%

Gef. „ I. 51.51% „ III. 5.64% „ V. 24.88% „ VII. 18.85%

„ II. 51.91% „ IV. 5.80% „ VI. 24.99% „ VIII. 17.51%

Analyse der krystallwasserfreien Substanz.
Magnesium-disilber-tetracyanid.

I. 0.4564 gr Subst. gaben 0.3811 gr AgCl

II. 0.4564 gr „ „ 0.1459 gr $Mg_2P_2O_7$

III. 0.3584 gr „ verbrauchten 20 cm^3 0.1-n. $AgNO_3$

$Mg\,[Ag(CN)_2]_2$

Ber. Ag 62.69% Mg 7.07% CN 30.24%

Gef. „ 62.83 „ 6.98 „ 29.02

Analyse des nadlig krystallisierten Salzes.
Magnesium-silber-tricyanid.

I. 0.2287 gr Subst. gaben 0.1550 gr AgCl

II. 0.3983 gr „ „ 0.2119 gr $Mg_2P_2O_7$

III. 0.2259 gr „ „ 0.4295 gr AgCN

$Mg\,[Ag(CN)_3]$

Ber. Ag 51.32% Mg 11.57% CN 37.12%

Gef. „ 51.01 „ 11.61 „ 36.95

Das monokline Salz zeigt folgende Reaktionen: Die Lösung reagiert gegen Lackmus und Phenolphtalein schwach alkalisch. Beim Kochen mit Wasser entweicht Blausäure und die Lösung bleibt vorerst klar; nach längerem Kochen fällt Magnesiumhydroxyd aus. Diese Hydrolyse macht sich in geringem Maße schon geltend beim Aufbewahren des Salzes, das stets nach Blausäure riecht. Durch Kohlen-

dioxyd wird Magnesiumkarbonat aus der Lösung gefällt. Essigsäure fällt Silbercyanid aus. Natronlauge fällt das Magnesium-ion als Magnesiumhydroxyd. Die Lösung verhält sich wie eine normale Magnesium-ion-Lösung; Ammoniak fällt aus ihr das Magnesium als Magnesiumhydroxyd, bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid unterbleibt die Fällung.

Soda fällt das Magnesium-ion als Magnesiumkarbonat. Die Lösung schmeckt zuerst sauer, dann süß und endlich bitter. Das Salz ist nicht lichtempfindlich und ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslich, krystallisiert jedoch nur wieder aus Wasser aus, offenbar weil der alkoholischen Lösung das Krystallwasser fehlt. Schwefelwasserstoff fällt augenblicklich das Silber als Sulfid aus.

Die kathodische Reduktion des elementaren Stickstoffs.

Von nunmehr über 100 Jahren ist die Frage der elektrolytischen Reduktion des elementaren Stickstoffs aufgeworfen worden und heute noch, nachdem die Chemie im Verlaufe dieser Zeit einen Siegeszug sondergleichen durchlaufen hat, ist dieses Problem stets noch aktuell.

Humphrey Davy fand 1807, daß beim Elektrolysieren von reinem Wasser in Goldbechern an der Kathode Ammoniak, an der Anode Salpetersäure entstand und zwar soviel, daß schon nach 10 Minuten Lackmuspapier gebläut, bezw. gerötet wurde. Vielleicht liegt hier ein Irrtum vor, bedingt durch Verunreinigungen, die aus der Luft in das Wasser gelangten. Davy glaubte freilich durch Kontrollversuche in einer Wasserstoffatmosphäre, wo der Effekt ausblieb, die Zuverlässigkeit der ersten Beobachtungen erwiesen zu haben.

Als Lord Rayleigh die Davy'schen Versuche 1897 wiederholte, konnte er keine Spur von Stickstoffverbindung konstatieren; freilich muß gesagt werden, daß der Physiker Rayleigh zwar viel Sorgfalt darauf verwandte, einen Strom von genügender Stärke durch das kaum leitende reine Wasser zu treiben und es von Verunreinigungen durch hereinfallenden Staub zu schützen, daß er aber, statt der großflächigen Goldelektroden Davy's, dünne Platindrähte anwandte, unter völliger Missachtung der, dem erfahrenem Davy wohl vertrauten, dominierenden Rolle von Elektroden-Material und Stromdichte für den Erfolg elektrochemischer Reduktionen.

1898 erhielt Nithak ein deutsches Patent Nr. 95532 auf elektrochemische Reduktion und Oxydation von unter Druck gelöstem Stickstoff. Eigentümlicherweise gibt er an, es sei zur vollständigen Bindung des Sauerstoffs im Anodenraum zu Ammoniumnitrat vorteilhaft, dort fortlaufend konzentriertes Ammoniak einzuführen; damit ist natürlich jede einwandfreie Prüfung der Möglichkeit einer elektrochemischen Stickstoffbindung ausgeschlossen.

1913 veröffentlichten Franz Fischer und Otto Priess[1]) eine Arbeit über Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd durch elektrochemische Reduktion von gelöstem Sauerstoff an amalgamierten Goldkathoden. Um genügend Sauerstoff in Lösung zu haben, wurde mit großem Druck gearbeitet; so gelang es, die gewünschte Reduktion glatt zu vollziehen. Als nun gelegentlich statt reinem Sauerstoff, komprimierte Luft in den Apparat gebracht wurde, beobachtete Franz Fischer die Bildung von kleinen Mengen Ammoniak.

Erich Tiede und Arthur Schieede[2]) haben kürzlich eine Publikation herausgegeben, in der sie angeben, die Versuche von Fischer in soweit wiederholt zu haben, daß sie an Stelle der Luft, reinen Stickstoff verwendet hätten, sie seien jedoch zu keinem Ergebnis gelangt; sie ziehen daraus den Schluß, eine derartige Reduktion sei unmöglich, und alle bisherigen dahingehenden Beobachtungen beruhen auf Täuschung respekt. auf unbewußt eingeschleppte Fehlerquellen (Gehalt der Tonzellen an Ammoniumsalzen). Ein derartig absprechendes Urteil muß nun überraschen, namentlich soweit die Untersuchungen von Franz Fischer und Otto Priess in Betracht kommen. Denn jenen Autoren lag es ja ferne, die Synthese des Ammoniaks herbeiführen zu wollen, weil sie sich eigentlich mit der Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd beschäftigten. Wäre nun der Ammoniumsalzgehalt der Tonzellen an der Auffindung von Ammoniak schuld gewesen, so hätten derartige Tonzellen bei Versuchen mit komprimiertem Sauerstoff ebensoviel Ammoniak abgeben können, wie bei den Versuchen mit komprimierter Luft; nur bei letzteren aber wurde das Ammoniak beobachtet.

Durch eine Reihe von Arbeiten von F. Fichter und seiner Schüler wurde gezeigt, daß sowohl elektrochemisch erzeugter Wasserstoff, als auch Sauerstoff an geeigneten Elektroden in hohem Grade reaktionsfähig sind, und daß viele elektrochemische Vorgänge analog manchen biochemischen Prozessen verlaufen. Verschiedene niedere Pflanzen haben die Fähigkeit, atmosphärischen Stickstoff zu assimilieren (Knöllchenbakterien der Leguminosen, Clostridium Pasteuria-

[1]) Diss. Erlangen, B. 46, 698.
[2]) Z. El. Ch. 27, 112 (1921).

num etc.); es wird zur Erklärung der Stickstoffbindung in der Regel die Vermutung ausgesprochen, der Stickstoff werde in Ammoniak verwandelt und so assimiliert[1]).

Von obiger Anschauung ausgehend, unternahm ich Versuche, um den experimentellen Beweis der Möglichkeit einer solchen Stickstoffbindung zu erbringen. Es handelt sich also darum, zu prüfen, ob elementarer Stickstoff, dessen Löslichkeit event. durch Druck zu steigern wäre, von in geeigneter Weise aktiviertem Wasserstoff in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu Ammoniak reduziert werden kann. Für die Aktivierung des Wasserstoffs ist nun offenbar eine mit hoher Überspannung arbeitende Kathode das bequemste Hilfsmittel, und von diesem Gesichtspunkt aus wiesen die Angaben von Franz Fischer und Otto Priess den richtigen Weg.

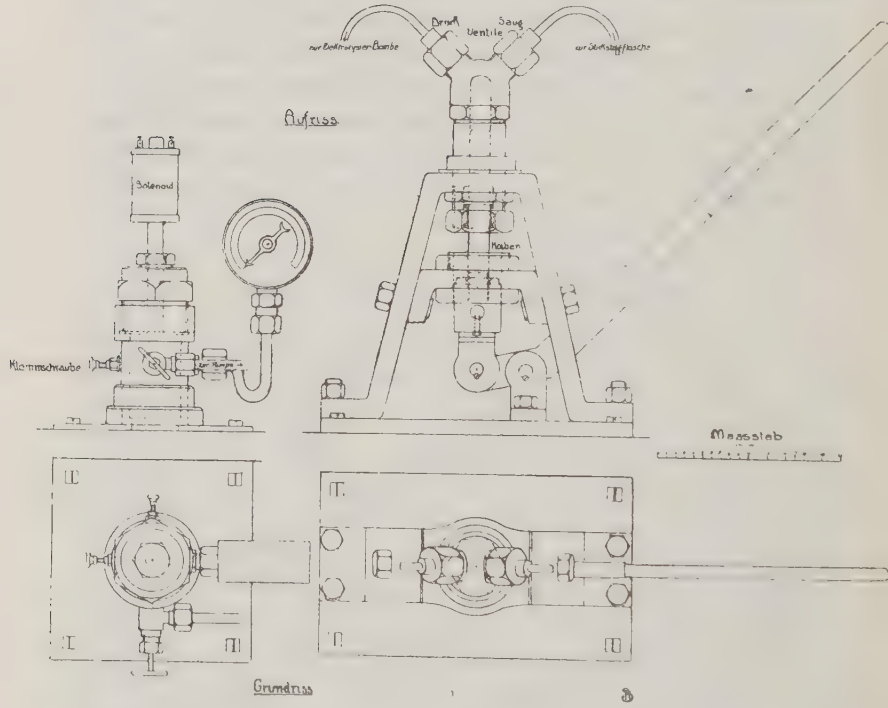
Beschreibung der Apparatur.

Als Apparatur benütze ich die von F. Fischer beschriebene Bombe. Diese besteht aus einem soliden Stahlcylinder mit aufschraubbarem Deckel, der gestattet, nach Belieben die Bombe zu öffnen oder zu schließen. Durch die Wandung des Zylinders führen zwei Kontaktschrauben, wovon eine gut isoliert war, in das Innere der Bombe. Ein Manometer gestattet den Druck abzulesen. Ein Druckreduzierhahn schließt das ganze Gefäß ab, verbindet jedoch durch ein dünnes Kupferrohr die Bombe mit einer Kompressionspumpe, die ihrerseits wieder durch ein Kupferrohr mit der Stickstoffvorratsflasche verbunden ist. Die Betätigung der Pumpe ermöglicht unabhängig vom Drucke in der Stickstofflasche, im Elektrolysierraume jeden beliebig hohen Druck bis ca. 200 Atm. hinauf zu erhalten.

Die Druckpumpe war eine Kolbendruckpumpe, die aus einem vertikalgestellten Broncezylinder bestand, in dem sich ein eingeschliffener Stahlkolben bewegte. Oben am Zylinder

[1]) Alfred Fischer, Vorlesungen üb. Bakterien, II. Aufl. 1903 S. 168. Abderhalden, Lehrb. d. Physiolog. Chem., III. Aufl. (1914) S. 424. K. W. Jurisch, Salpeter und sein Ersatz (1908) S. 146—147. Vergl. Kritik von A. Tschirch, die biochem. Arbeit der Zelle der höheren Pflanzen und ihr Rhythmus: Bern (1921) S. 45.

waren ein Druck- und ein Saugventil angebracht. Um eine größere Dichtigkeit des Zylinders zu erreichen, war dieser durch eine Stopfbüchse, durch die der Kolben führte, fest verschlossen. Der Kolben war an einer Gradführung aufgeschraubt, die ihrerseits mit einem Hebel in Verbindung stand. Wurde dieser Hebel nach oben oder unten bewegt, so bewegte sich ebenfalls der Kolben. Der Schraubendeckel



der Bombe trägt ein vertikales Kupferrohr, in dessen Innerem sich ein beweglicher Eisenkern befindet, der einen Glasrührer trägt. Um das Kupferrohr befindet sich ein Solenoid, das durch einen Unterbrecher mit der 12 Volt-Batterie in Verbindung steht. Wird der Strom geschlossen. so wird der Eisenkern mit dem Rührer hochgezogen und umgekehrt, wird der Strom geöffnet, so fällt der Rührer.

Durch diese Rührvorrichtung wird ermöglicht, daß die Sättigung des Elektrolyten mit Stickstoff eine maximale ist. Der Unterbrecher funktioniert auf folgende Art: Zwei kleine

Näpfchen wurden mit Quecksilber gefüllt und mit dem Solenoid respekt. mit der Stromquelle verbunden. Eine kleine Gabel, die mit einer Schubstange in Verbindung stand, verband die beiden Quecksilbergefäße leitend miteinander. Die Schubstange wiederum war an einer excentrischen Scheibe angebracht, die von einem kleinen Motor getrieben wurde. Tauchten die beiden Spitzen der Gabel ins Quecksilber ein, so war der Strom geschlossen, und umgekehrt. Im Stromkreis der 12 Volt-Batterie, der zur Elektrolysierbombe führte, waren ein Ampèremeter, und mittelst einer Shuntschaltung ein Milliampèremeter eingeschaltet. Ebenso waren ein Kupfercoulombmeter, und einige starke Widerstände im Stromkreis angeschlossen. Ein Voltmeter zeigte die Badspannnng an, und erlaubte dadurch festzustellen, ob in der Bombe Kurzschluß durch verspritzte Säuretröpfchen eingetreten war.

Die ersten Versuche, die ich anstellte, waren denen Fischer's analog. In die Bombe wurde ein kleines Becherglas, in dem sich eine Tonzelle als Diaphragma befand, gebracht. Als Kathode diente ein amalgamiertes Goldblech, während ein Platindraht mit der Anode in Verbindung stand. Als Elektrolyt diente 1-proz. Schwefelsäure. Die quantitative Analyse ergab, daß ansehnliche Mengen von Ammoniak entstanden waren. Es zeigte sich jedoch, daß der Effekt von der verwendeten Tonzelle herstammte; denn als ich eine Tonzelle anwandte, über die während mehreren Wochen Wasser rieselte, erhielt ich nur noch Spuren von Ammoniak.

In den folgenden Versuchen bediente ich mich deßhalb keiner Diaphragmen mehr. Es ist auch gar nicht einzusehen, was solche nützen sollten; wohl ist die Verwendung solcher bei den Versuchen Fischer's über die Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd gerechtfertigt, doch bei den Versuchen unter Stickstoffdruck fällt ihr Zweck völlig dahin, da das an der Kathode gebildete Ammoniak namentlich in saurer Lösung als Ammoniumsulfat gegen anodischen Sauerstoff vollkommen widerstandsfähig ist.

Es darf nicht unterlassen werden, zu erwähnen, daß offenbar Franz Fischer und Priess mit äusserst sorgfältig gereinigten Diaphragmen arbeiteten, denn es wäre durchaus unverständlich, weshalb die beiden Autoren gerade

nur bei Arbeiten mit komprimierter Luft Ammoniak aus ihren Tonzellen sollten herausgelaugt haben und nicht ebensogut mit komprimiertem Sauerstoff, da doch die übrige Apparatur vollkommen dieselbe war.

Franz Fischer gibt in seinen Ausführungen weiters an, daß eine reine Quecksilberkathode bedeutend wirksamer, als eine amalgamierte Goldkathode sei; er hätte nur davon abgesehen eine solche zu verwenden, da bei hohem Sauerstoffdruck das Quecksilber in Lösung gehe. Da ich jedoch unter Stickstoffdruck arbeitete, so lag für mich keine Schwierigkeit im Wege, an Stelle einer Goldamalgamelektrode eine reine Quecksilber-Kathode, welche den Boden eines Bechergläschen bedeckte, zu verwenden. Sie war durch einen Platindraht, der zur Isolation gegen den Elektrolyten in eine Glasröhre eingeschmolzen war mit dem negativen Pol der Batterie verbunden. Eine Reihe von qualitativ durchgeführten Versuchen wies darauf hin, daß es sich bei dem entstehenden Ammoniak nur um Spuren handeln kann, und da zeigten sich sofort experimentelle Schwierigkeiten in Hülle und Fülle. Wenn die zur Elektrolyse verwendete verdünnte Schwefelsäure aus nitrosehaltiger Säure hergestellt ist, so kommt natürlich die Reduktion der Stickoxyde zu Ammoniak in Betracht. Es muß deshalb die konzentrierte Schwefelsäure destilliert werden, und aufs Sorgfältigste auf ihre Reinheit geprüft werden. Das destillierte Wasser enthält durch die Laboratoriumsatmosphäre eine nicht zu vernachlässigende Menge von Ammoniak. Es muß deshalb mit Leitfähigkeitswasser gearbeitet werden. Sämtliche Gefäße müssen aufs sorgfältigste gereinigt werden, und wenn alle zu verwendende Apparate und Geräte heute völlig von Ammoniak frei sind, so haben sie morgen schon wieder aus der Laboratoriumsluft Ammoniak, oder die eben so bedenklichen Stickoxyde aufgenommen und bringen Fehler hinein.

Die Ammoniakbestimmungen führte ich so durch, daß der Elektrolyt mit einem Überschuß von ausgekochter Natronlauge versetzt und darauf das Ammoniak in eine Vorlage nach Volhard abdestilliert wurde. An der Vorlage war eine Marke angebracht, die ca. 100 cm^3 Inhalt anzeigte. War annähernd soviel Flüssigkeit abdestilliert, so wurde das

Destillat in eine 100ter Maßflasche gebracht und bis zur Marke aufgefüllt. 50 cm^3 dieser Lösung wurde mit Nessler's Reagenz versetzt und die entstandene Ammoniakmenge mittelst des Kolorimeters von Autenrieth und Königsberger[1]) ermittelt. Dieses Koloriemeter gestattet sowohl Ammoniak, als auch salpetrige Säure zu bestimmen und besteht im Wesentlichen aus folgenden Teilen: In einem Holzkästchen sind auf einer durch eine Schraube nach unten und oben beweglichen Schiene, eine Skala und ein ca. 8 cm langer Glaskeil angebracht, der mit einer Standardlösung gefüllt ist. Je nach der in Aussicht genommenen Untersuchung, wird ein Glaskeil verwendet, der mit einer gelben Standartlösung gefüllt ist, entsprechend der Färbung von Ammoniumsalzen durch Nesslers Reagenz, oder ein Keil, in dem sich eine rote Lösung befindet, entsprechend der Färbung von salpetriger Säure mit Grieß'schem Reagenz. In einen benachbarten Glastrog wird die zu untersuchende Lösung gebracht, nachdem sie mit dem erforderlichen Reagenz versetzt wurde. Eine optische Vorrichtung gestattete, die beiden Flüssigkeitsbehälter haarscharf nebeneinander zu beobachten. Nun wird der Glaskeil nach unten oder nach oben so lange bewegt, bis beide Flüssigkeiten dieselbe Färbungsnuance besitzen, worauf auf der angebrachten Skala abgelesen wird. Auf einer Eichungskurve kann man, nach dem erhaltenen Ablesungswert, den genauen Gehalt an Ammoniak respekt. an salpetriger Säure finden.

Das verwendete Neßler'sche Reagenz muß aufs Sorgfältigste dargestellt werden; das Mercurijodid muß peinlich ausgewaschen sein, und die Natronlauge muß längere Zeit ausgekocht werden. Unterläßt man diese Vorsichtsmaßregeln, so ist nicht zu vermeiden, daß das entstehende Reagenz schon von sich aus gelb gefärbt ist und dadurch eine exakte kolorimetrische Bestimmung verunmöglicht.

Einen weiteren Faktor, der Fehler in die Versuche hätte einschleppen können, habe ich in Berücksichtigung gezogen. Trotzdem das Bechergläschen durch ein Uhrglas mit weiter Bohrung (das den Rührer durchläßt) bedeckt ist, läßt es sich nicht vermeiden, daß im Verlauf der Elektrolyse durch das

[1]) Z. f. analyt. Chemie 52. 137–167 (1913).

Rühren oder durch die elektrolytische Gasentwicklung, etwas Säure verspritzt. Sobald aber dadurch das Metall der Stahlbombe angegriffen wird und Eisensalze in den Elektrolyten gelangen, so mißlingt die Reduktion. Es ist ja bekannt, daß z. B. Natriumamalgam nur in reinstem, eisenfreien Zustand ein wirksames Reduktionsmittel vorstellt[1]), und daß anderseits die Zersetzung des Amalgams mit Wasser bei der Kochsalzelektrolyse nach dem Quecksilberverfahren durch verschiedene Metalle, unter andern auch durch Eisen[2]), erleichtert und beschleunigt wird; das Fremdmetall vermindert die für energische Reduktionswirkung unentbehrliche Überspannung. Um regelmäßige und meßbare Reduktionswirkung zu bekommen, haben wir darum das Innere der Stahlbombe dick vergoldet und so die Verunreinigungen der Eisensalze ausgeschlossen.

Ich führte so eine ganze Anzahl von Versuchen durch und glaubte schon mit Sicherheit, den Schluß auf das Entstehen von Ammoniak ziehen zu dürfen, als sich von neuem Schwierigkeiten in den Weg stellten. Ich habe die Beobachtung gemacht, daß der Ammoniakgehalt der Luft eine nicht zu vernachlässigende Rolle bei meinen Versuchen spielt. Stickstoff, der durch Verflüssigung und dann Verdampfung von Luft gewonnen wird, enthält eine ansehnliche Menge von Ammoniak. Wohl ist der Siedepunkt von Stickstoff wesentlich von dem des Ammoniaks verschieden, aber es ist offenbar nicht zu vermeiden, daß der gasförmig werdende Stickstoff doch Spuren von Ammoniak mitreißt. Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Ammoniakgehalt der Luft schwanken außerordentlich. Fresenius in Wiesbaden fand in einem Kubikmeter im Minimum 0,127, im Maximum 0.218 mgr, A. Levy in Montsouris nur 0.02 mgr und A. Smith in Manchester 129 mgr in derselben Menge. Wenn unsere Bombe bei etwa 500 cm^3 Inhalt mit Stickstoff von 100 Atm. Druck gefüllt ist, so enthält sie davon 50 Liter, was nach Fresenius, vorausgesetzt, daß der

[1]) A. v. Baeyer und E. Besemfelder, A. 266. (1891)
A. v. Baeyer, A. 269. 194 (1892)

[2]) Vergl. Erich Müller und Alfred Riedel, Z. El. Ch. 26. 104 (1920).

gesamte Ammoniakgehalt der Luft sich nachher im Stickstoff fände, 0.011 mgr, nach Smith 6.45 mgr ausmachen könnte, während wir ohne Elektrolyse 0.06 mgr Ammoniak erhielten.

Die Resultate, die ich mit der Quecksilberkathode erhielt und weiter unten anführe, würden unter Berücksichtigung des eben erwähnten Ammoniakgehalts des Stickstoffes eine dermaßen kleine Ausbeute an tatsächlich entstandenem Ammoniak ergeben, daß kein sicherer Beweis für die Bindung des Stickstoffs vorliegt. Denn wenn man bedenkt, daß die Versuche in einem chemischen Laboratorium ausgeführt sind, und daß es doch trotz der Anwendung der allergrößten Sorgfalt nicht völlig ausgeschlossen ist, daß noch minime Spuren von Ammoniak in den Versuch gelangen können, so darf man kaum wagen die Behauptung aufzustellen, daß ein Anteil des vorhandenen Ammoniaks auf elektrolytischem Wege entstanden sei.

Versuche mit Quecksilber als Kathode.

Ich führte eine Reihe von Versuchen durch, bei denen als Kathode eine Quecksilberoberfläche von 16.6 cm^2 und als Anode ein Platindraht von ca. 0.5 cm^2 Oberfläche diente. Als Elektrolyt wurde 50 cm^3 1-proz. Schwefelsäure verwendet.

Versuch Nr. 40 (Blindversuch): Es wurden nur 50 cm^3 einproz. Schwefelsäure mit Natronlauge versetzt, abdestilliert und neßlerisiert.

Gefundenes Ammoniak = 0.015 mgr.

Ich führte nun einen Versuch durch, um feststellen zu können, ob unter normalem Druck und Verwendung von Quecksilberkathode eine elektrolytische Reduktion des Stickstoffes auch möglich sei. Zu diesem Zwecke wurde durch den Elektrolyten ein regelmäßiger Luftstrom gesogen, der vorerst durch einige Waschflaschen, mit Wasser, Schwefelsäure und Kalilauge, passieren mußte. Zudem waren noch eine Waschflasche mit Neßlers und eine mit Grieß'schen Reagenz vorgeschaltet und gestatteten zu kontrollieren, ob nicht Ammoniak oder salpetrige Säure aus der Luft in den Versuch gelangt waren. Das Elektrolysiergefäß war natürlich gegen außen wohl verschlossen. Nachdem der Versuch

während mehreren Stunden in Betrieb war, wurde er mit Lauge versetzt und abdestilliert. Das entstandene Ammoniak entsprach genau dem Wert wie beim Versuch Nr. 40, somit wäre also kein Ammoniak entstanden.

Versuch Nr. 41 (Blindversuch): 50 Atm. Stickstoffdruck, es wurde während 360 Minuten gerührt, jedoch nicht elektrolysiert.

Gefundenes Ammoniak = 0.035 mgr.

Versuch Nr. 42 (Blindversuch): 100 Atm. Stickstoffdruck, es wurde während 360 Minuten gerührt, jedoch nicht elektrolysiert.

Gefundenes Ammoniak = 0.06 mgr.

Versuch Nr. 43 (Blindversuch): 150 Atm. Stickstoffdruck, es wurde während 360 Minuten gerührt, jedoch nicht elektrolysiert.

Gefundenes Ammoniak = 0.085 mgr.

Subtrahieren wir von den so erhaltenen Ammoniakwerten der Versuche Nr. 41, 42, 43 den Wert, den wir vom bloßen Abdestillieren bei Versuch Nr. 40 erhalten haben, so finden wir bei

Versuch Nr. 41 50 Atm. N_2-Druck:
0.035 mgr — 0.015 mgr = 0.02 mgr NH_3

Versuch Nr. 42 100 Atm. N_2-Druck:
0.06 mgr — 0.015 mgr = 0.045 mgr NH_3

Versuch Nr. 43 150 Atm. N_2-Druck:
0.085 mgr — 0.015 mgr = 0.07 mgr NH_3

Wir ersehen daraus, daß das erhaltene Ammoniak annähernd proportional dem Druck ist, d. h., daß der Stickstoff aus der Bombe, wie schon weiter oben erwähnt wurde, kleine Mengen von Ammoniak enthält, die wir nicht vernachlässigen dürfen.

Bei Versuchen unter 100 Atmosphären Stickstoffdruck, wie ich sie weiter unten anführe, müssen somit 0.06 mgr vom erhaltenen Ammoniakwert in Abzug gebracht werden.

Versuch Nr. 36 100 Atm. Stickstoffdruck bei Zimmertemperatur. Elektrolysiert wurde mit einer mittleren Stromstärke von 0.2584 Amp. während 360 Minuten (ab-

gesch. Kupfer am Coulombmeter — 1.8381 gr). Verbrauchte Ampèrminuten 93.01, erhaltenes Ammoniak 0.05 mgr — 0.06 mgr = 0.000 mgr.

Versuch Nr. 37 100 Atm. Stickstoffdruck bei Zimmertemperatur. Mittlere Stromstärke 0.2489 Amp. Versuchsdauer 1080 Minuten (abgesch. Kupfer = 5.3119 gr). Verbrauchte Ampèreminuten 208.8, erhaltenes Ammoniak = 0.07 mgr — 0.06 mgr = 0.01 mgr.

Versuch Nr. 38 100 Atm. Stickstoffdruck bei Zimmertemperatur. Mittlere Stromstärke 0.2435 Amp. Versuchsdauer 2880 Minuten (abgesch. Kupfer = 13.8600 gr). Verbrauchte Ampèreminuten 701.3, erhaltenes Ammoniak = 0.094 mgr — 0.06 mgr = 0.034 mgr.

Versuch Nr. 39 100 Atm. Stickstoffdruck bei Wasserbadtemperatur. Mittlere Stromstärke 0.595 Amp. Versuchsdauer 120 Minuten (abgesch. Kupfer = 1.4100 gr). Verbrauchte Ampèreminuten 71.31, erhaltenes Ammoniak = 0.087 mgr — 0.06 mgr = 0.027 mgr.

Wenn auch diese Versuche ein scheinbar positives Resultat ergeben, so darf man sich dadurch doch nicht beirren lassen, denn es ist auf den ersten Blick ersichtlich, daß das Faraday'sche Gesetz nicht erfüllt wird.

Falls eine Reduktion des Stickstoffs an reinen Quecksilberkathoden möglich ist, so wäre durchaus nicht begreiflich, weshalb die Ausbeute nicht proportional der verwendeten Strommenge sein sollte.

Ich habe eine Anzahl weiterer Versuche mit verschiedenen Elektrolyten durchgeführt, so mit Kaliumsulfat, Dinatriumorthophosphat, Lithiumsulfat in den verschiedensten Konzentrationen, doch überall blieb der Erfolg aus.

Eine Versuchsreihe mit verschiedenen Elektroden, so mit Blei-, Bleisuperoxyd-, Zink-, amalgamierten Zink-, Platin- und Urankathoden ergaben alle negative Resultate.

1890 brachte Loew[1]) eine Publikation über die direkte Stickstoffbindung. Er fand, daß Platinmohr, welches an Wasser weder Spuren von salpetriger Säure noch von

[1]) B. 23. 1443 (1890).

Ammoniak abgibt, sofort diese beiden Körper bildet, wenn es mit Natronlauge behandelt wird. Als Beleg dafür führt er folgenden Versuch an: 80 gr frisch dargestelltes Platinmohr wurde in einen Kolben gebracht, der 300 gr 0.5% Natronlauge enthielt, und er saugte durch die Flüssigkeit während 12 Stunden Luft durch, die durch konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Kalilauge sowie durch mehrere Gefäße mit Wasser passieren mußte. Nach Verlauf des Versuches wurde die Lösung mit Sulfanilsäure und alpha Naphtylamin versetzt und erhielt nach dem Ansäuern eine Färbung, die vier Mal stärker war, als die Färbung kurz nach dem Mischen. Ebenso erhielt er durch Versetzen der Lösung mit Neßlers Reagenz, eine intensive Gelbfärbung, die vom entstandenen Ammoniak herrührte. Zugleich ergab die Prüfung der Kontrollflaschen, daß keine Spur weder von salpetriger Säure noch von Ammoniak der Luft in den Versuchskolben gelangt war.

Loew war nicht der Erste, der mittelst Platinschwarz eine Stickstoff-Wasserstoff-Bindung zu erzielen versuchte.

Kühlmann war schon 1841 mittels Platinmohr die Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniakgas und Sauerstoff und umgekehrt die Ammoniak-Bildung aus Stickoxyden und Wasserstoff gelungen. Als er aber Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff, sei es für sich, oder in Gemeinschaft mit Chlorwasserstoffgas über erhitzten Platinschwamm leitete, gelang er zu einem negativen Resultate.

Johnson[1]) hat trotzdem behauptet, daß die Ammoniakbildung unter obigen Bedingungen vor sich geht, aber bald darauf wurde die Arbeit Johnsons von Baker[2]) bestritten E. Baur[3]) hat ähnliche Versuche wie Loew durchgeführt, allerdings nur unter Verwendung geringer Mengen Platinmohres, er erhielt wohl eine Färbung mit Neßlers Reagenz, wagte aber nicht einen sicheren Schluß aus diesem Ergebnis zu ziehen. 1916 veröffentlichte Zenghelis[4]) verschiedene Methoden zur direkten Stickstoff-Wasserstoffbindung unter Verwendung von Katalysatoren und gibt auch die Werte

[1]) Johnson, Chem. News 43. [2]) Baker, Chem. News 48.
[3]) E. Baur, Z. Anorg. Chem. 29. 305 (1902).
[4]) Zenghelis, Comp. Rendus 162. 914.

seiner quantitativen Untersuchungen an. Unter anderem erwähnt er auch die Angabe seiner erhaltenen Werte und begnügt sich mit der Feststellung, daß Neßlers Reagenz reagierte: „il se forma des traces d'ammoniaque démontrées par le réactif Neßler."

Ich habe nun ebenfalls Versuche mit Platinschwarz ausgeführt, und zwar so, daß ich als Kathode einen Platintiegel verwendete, auf dem elektrolytisch Platinschwarz abgeschieden wurde. Daß Platinschwarz unter Umständen elektrochemische Reduktionen hervorrufen kann, die sonst nicht verlaufen, weiß man auch aus den Untersuchungen von Fr. Fichter und R. Stocker, denen die elektrochemische Reduktion von Phenol zu Cyklohexanol an platinierten Platinelektroden glatt gelang[1]). Die Darstellung einer wirksamen platinierten Platinelektrode bietet große Schwierigkeiten. Das Platinschwarz wurde aus Platinchlorwasserstoff abgeschieden.

Ich stellte die Platinchlorwasserstoffsäure so dar, daß ich Platin in Königswasser auflöste; darauf wurde die Lösung unter fortwährendem Einleiten von Chlorgas auf dem Wasserbade verschiedene Male sorgfältig eingedampft (jedoch nie bis zur Trockene). Erst wenn eine sorgfältig durchgeführte qualitative Reaktion die völlige Abwesenheit von Salpetersäure ergab, wurde die Lösung zur Platinierung verwendet. Die Platinchlorwasserstoffsäure wurde so verdünnt, daß eine ca. 2%ige Lösung entstand, der nach der bekannten Vorschrift von Lummer und Kurlbaum $^1/_{40}$% Bleiacetat zugesetzt wurde[2]).

Diese wurde in den Platintiegel gebracht und mit einer Stromstärke von ca. 3 Ampère das Platin auf den Tiegel niedergeschlagen; darauf wurde der Tiegel getrocknet und gewogen. Das abgeschiedene Platinschwarz muß ein tief samtschwarzes Aussehen haben und darf keineswegs etwa grau oder kristallin aussehen. Ich habe gefunden, daß die Ammoniakausbeute im wesentlichen von der Menge abgeschiedenen Platinschwarzes abhängt, leider gelang es mir nicht, große Mengen davon abzuscheiden, da das Platin, das sich schwammig abscheidet, durch das Ausgießen des Elek-

[1]) B. 47. 2011, 2015 (1914).

[2]) Vgl. Kohlrausch, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 9.

trolyten und durch das Ausspühlen abfällt. Mit solch vorbereiteten platinierten Platintiegeln habe ich eine Reihe von Versuchen durchgeführt.

Versuche mit platinierter Platinkathode.

Als Kathode diente ein platinierter Platintiegel, von dem ca. 45 cm^2 von Elektrolyt bedeckt wurden; als Anode diente ein Platindraht von ca. 0.5 cm^2 Oberfläche. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Versuch Nr. 56. 100 Atm. Stickstoffdruck
Elektrolyt 1-proz. Schwefelsäure; Versuchsdauer 24 Std.
Abgeschiedenes Kupfer am Coulombmeter 2,830 gr
Mittl. Stromstärke 0,0994 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.218 Amp. pro dm^2
Entstandenes NH_3 = 0.32 mgr — 0.06 mgr = 0.26 mgr.

Versuch Nr. 57. Derselbe Versuch wie der vorhergehende, nur mit doppelter Zeitdauer; 100 Atm. Stickstoffdruck
Elektrolyt 1-proz. Schwefelsäure; Versuchsdauer 48 Std.
Abgeschiedenes Kupfer 4.90 gr
Mittl. Stromstärke 0.086 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.189 Amp.
Entstandenes NH_3 = 0.28 mgr — 0.06 mgr = 0.22 mgr.

Aus diesen beiden Versuchen läßt sich der Schluß ziehen, daß auch hier das Faraday'sche Gesetz nicht erfüllt wird. Wir finden allerdings dafür eine Erklärung: durch die Elektrolyse wird die Teilchengröße (d. h. die Größe des Platinkornes) verändert und dadurch die starke Reduktionswirkung des Platinüberzuges aufgehoben. Zum Beleg dieser Annahme seien folgende Versuche angeführt:

Versuch Nr. 59. Auf dem Platintiegel wurden 0,5460 gr Platinschwarz abgeschieden und darauf bei 100 Atm. Stickstoffdruck während 8 Std. elektrolysiert
Elektrolyt 1-proz. Schwefelsäure
Abgeschiedenes Kupfer 3.00 gr
Mittl. Stromstärke 0.316 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.695 Amp. pro dm^2
Entstandenes NH_3 = 0.32 mgr — 0.06 mgr = 0.26 mgr.

Versuch Nr. 60. Der Platinüberzug des Tiegels wurde nicht erneuert, sonst wurden dieselben Versuchsbedingungen wie bei vorhergehendem Versuche innegehalten.

Abgeschiedenes Kupfer 3.00 gr

Mittl. Stromstärke 0.316 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.695 Amp.

Entstandenes NH_3 = 0.105 mgr — 0.06 mgr = 0.045 mgr.

Wir ersehen aus diesen Werten ohne weiteres, daß das Platinschwarz durch die Elektrolyse an Wirksamkeit verliert. Ich versuchte nun die Elektrode dadurch wieder in ihre wirksame Form zu bringen, daß ich den Platintiegel als Anode benützte und auf ihm während zirka einer halben Stunde durch den elektrischen Strom Sauerstoff entwickeln ließ in der Hoffnung, das Platinschwarz würde sich mit Sauerstoff beladen, und dieser würde es wieder zur brauchbaren Kathode machen[1]). Es zeigte sich jedoch, daß die Kathode ihre Wirksamkeit nicht wieder erlangt, und man muß bei jedem Versuch die Platinierung wieder erneuern.

Versuch Nr. 61. 100 Atm. Stickstoffdruck

Abgeschiedenes Kupfer 3.21 gr; Versuchsdauer 8 Std.

Abgeschiedenes Platinschwarz 0.6635 gr, Elektrolyt 1% Schwefelsäure

Mittl. Stromstärke 0.338 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.743 Amp.

Entstandenes NH_3 = 0.28 mgr — 0.06 mgr = 0.22 mgr.

Versuch Nr. 62. Die Platinierung war dieselbe wie bei Versuch Nr. 61, nur wurde diese nachoxydiert. Die übrigen Versuchsbedingungen waren dieselben, wie im Vorversuche

Abgeschiedenes Kupfer 3.14 gr

Mittl. Stromstärke 0.331 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.727 Amp.

Entstandenes NH_3 = 0.09 mgr — 0.06 mgr = 0.03 mgr.

Versuch Nr. 63. Die Platinierung war ebenfalls dieselbe wie beim Versuch Nr. 61, und es wurde wiederum nachoxydiert. Die Versuchsbedingungen blieben dieselben

[1]) Vgl. R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, B. 54, 113 (1921).

Abgeschiedenes Kupfer 3.00 gr
Mittl. Stromstärke 0.316 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.695 Amp.
Entstandenes NH_3 = 0.055 mgr — 0.06 mgr = 0.000 mgr

Es stellte sich nun die Frage, ob eine größere oder kleinere Stromdichte die Reduktion begünstigen würde. Ich führte deshalb nachstehende Versuche durch:

Versuch Nr. 56. Kleine Stromdichte: 100 Atm. Stickstoffdruck
Abgeschiedenes Kupfer 2.83 gr. Versuchsdauer 24 Std.
Abgeschiedenes Platinschwarz nicht gewogen
Mittl. Stromstärke 0.099 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.218 Amp.
Entstandenes NH_3 = 0.32 mgr — 0.06 mgr = 0.26 mgr.

Versuch Nr. 67. Etwas größere Stromdichte: 100 Atm. Stickstoffdruck
Abgeschiedenes Kupfer 3.18 gr. Versuchsdauer 16 Std.
Abgeschiedenes Platinschwarz 0.5942 gr
Mittl. Stromstärke 0.167 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.368 Amp.
Entstandenes NH_3 = 0.29 mgr — 0.06 mgr — 0.23 mgr.

Versuch Nr. 61. Noch größere Stromdichte: 100 Atm. Stickstoffdruck
Abgeschiedenes Kupfer 3.21 gr. Versuchsdauer 8 Std.
Abgeschiedenes Platinschwarz 0.6635 gr
Mittl. Stromstärke 0.338 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.746 Amp.
Entstandenes NH_3 = 0.28 mgr — 0.06 mgr = 0.22 mgr.

Versuch Nr. 71. Die Stromdichte wurde noch mehr vergrößert: 100 Atm. Stickstoffdruck
Abgeschiedenes Kupfer 3.03 gr. Versuchsdauer 4 Std.
Abgeschiedenes Platinschwarz 0.5788 gr
Mittl. Stromstärke 0.639 Amp. Stromdichte an der Kathode 1.410 Amp.
Entstandenes NH_3 = 0.18 mgr — 0.06 mgr = 0.12 mgr.

Versuch Nr. 69. Große Stromdichte: 100 Atm. Stickstoffdruck
Abgeschiedenes Kupfer 3.11 gr. Versuchsdauer 2 Std.
Abgeschiedenes Platinschwarz 0.6003 gr

Mittl. Stromstärke 1.31 Amp. Stromdichte an der Kathode 2.89 Amp.

Entstandenes NH_3 = 0.09 mgr — 0.06 mgr = 0.03 mgr.

Wir ersehen aus diesen Werten, daß auf jeden Fall eine große Stromdichte den Reaktionsverlauf hemmt. Eine allzukleine Stromdichte wirkt offenbar auch nicht begünstigend auf den Reduktionsverlauf ein, vermutlich, weil durch die lange Dauer des Versuches die Platinschwarz-Elektrode verdorben wird.

Der Versuch Nr. 70 zeigt, daß die Säurekonzentration keinen Einfluß auf den Reduktionsvorgang hat.

Versuch Nr. 70. 100 Atm. Stickstoffdruck

Abgeschiedenes Kupfer 3.21 gr. Versuchsdauer 8 Std.
Elektrolyt 10% Schwefelsäure
Abgeschiedenes Platinschwarz 0.6120 gr
Mittl. Stromstärke 0.338 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.746 Amp.
Entstand. Ammoniak = 0.30 mgr — 0.06 mgr = 0.24 mgr.

Eine bedeutend bessere Ammoniakausbeute wurde mit einem Versuch erreicht, der unter 200 Atm. Stickstoffdruck ausgeführt wurde, allerdings muß berücksichtigt werden, daß auch bedeutend mehr Stickstoff und entsprechend mehr Ammoniak in den Elektrolyt gelangte. Da bei demVersuche unter 100 Atm. Stickstoffdruck ohne Elektrolyse 0.045 mgr Ammoniak gefunden wurde, so gelangen dementsprechend bei einem Versuche unter 200 Atm. Stickstoffdruck 0.09 mgr Ammoniak in die Schwefelsäure; dazu kommen noch 0.015 mgr, die der Blindversuch durch bloßes Abdestillieren ergibt, es würde dies zusammen 0.105 mgr ausmachen. Diese Zahl ist somit von den Versuchen, die unter 200 Atm. Stickstoffdruck durchgeführt wurden, in Abrechnung zu bringen.

Versuch Nr. 72. 200 Atm. Stickstoffdruck

Abgeschiedenes Kupfer 3.09 gr. Versuchsdauer 8 Std.
Abgeschiedenes Platinschwarz 0.6305 gr
Elektrolyt 1% Schwefelsäure
Mittl. Stromstärke 0.325 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.716 Amp.
Entstand. Ammoniak = 0.49 mgr — 0.105 mgr = 0.385 mgr.

Aus diesem Versuch folgt, daß die Bildung von Ammoniak nicht proportional dem Stickstoffdruck, aber immerhin von diesem in hohem Grade abhängig ist.

Es ist nun noch der Einwand möglich, daß die Ammoniakausbeute am frisch platinierten Platintiegel von den letzten Spuren Salpetersäure des Königswassers herrühren. Ich stellte deshalb Blindversuche an mit frisch platiniertem Platintiegel und elektrolysierte ohne Stickstoffdruck. Ich fand allerdings einen etwas größeren Wert, als beim Versuch Nr. 40, immerhin ist dennoch nicht zu verkennen, daß der größte Anteil des bei den Reduktionsversuchen gefundenen Ammoniaks wirklich synthetisch entstanden war.

Versuch Nr. 73. Auf dem Platintiegel wurden 0.6021 gr Platinschwarz abgeschieden. Bombe nicht unter Stickstoffdruck. Versuchsdauer 8 Std. Abgeschiedenes Kupfer 3.05 gr. Mittl. Stromstärke 0.321 Amp. Stromdichte an der Kathode 0.7066 Amp. Erhaltenes Ammoniak = 0.042 mgr.

Zwei weitere Versuche führte ich durch, um den Beweis zu erbringen, daß das entstandene Ammoniak durch die große Reduktionskraft des elektrolytisch erzeugten Wasserstoffes im Status nascendi entstanden ist, und nicht nur durch das Zusammenbringen von Wasserstoff und Stickstoff unter hohem Druck. Den einen Versuch führte ich so durch, daß in die Elektrolysierbombe 25 Atm. Stickstoff und 75 Atm. Wasserstoff gepreßt wurde entsprechend dem Volumverhältnis des NH_3 = 1 : 3. Im zweiten Versuch wurde 100 Atm. Stickstoff und eine Atmosphäre Wasserstoff gepumpt; es würde dieses Volumverhältnis demjenigen entsprechen, welches nach der Elektrolyse unter 100 Atm. Stickstoffdruck sich vorfinden würde. In die Bombe wurde 1% Schwefelsäure gebracht und während 8 Stunden gerührt. Ich erhielt so beim ersten Versuch unter 25 Atm. Stickstoffdruck und 75 Atm. Wasserstoffdruck 0.03 mgr Ammoniak, und beim zweiten Versuch unter 100 Atm. Stickstoff und 1 Atm. Wasserstoff einen Wert für das Ammoniak von 0.06 mgr. Es entsprechen diese beiden Werte genau dem Ammoniakgehalt des komprimierten Stickstoffes aus der

Vorratsflasche. Wir ersehen also deutlich, daß nur elektrochemisch erzeugter Wasserstoff an geeigneter Kathode bei unsern Versuchsbedingungen eine Reduktion des Stickstoffes herbeizuführen vermag.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, daß ich noch Versuche durchgeführt habe, in denen ich die als Elektrolyt verwendete Schwefelsäure mit Alkohol vermischte. Die Löslichkeit des Stickstoffes in Alkohol ist 8.2 mal größer als die Löslichkeit in Wasser. Ich hoffte auf Grund dieser großen Löslichkeit eine größere Ammoniakausbeute zu erhalten; ich erhielt aber bedeutend schlechtere Ausbeuten, als mit wässeriger Schwefelsäure. Vermutlich wirft sich die Reduktionskraft der Kathode in diesem Fall auf den Alkohol und reduziert ihn zum Kohlenwasserstoff.

Wenn die erhaltenen Ammoniakausbeuten des durch den kathodisch entwickelten Wasserstoff reduzierten Stickstoffs kleine Werte darstellen, so vermögen sie uns doch diesen Reaktionsverlauf zu beweisen, und wir finden wiederum die Tatsache der eminenten Reduktionskraft des elektrolytisch entwickelten Wasserstoffes bestätigt. Ganz neuerdings ist die Ammoniaksynthese aus den Elementen auf einem anderen elektrischen Wege, durch Elektronenstoß, von E. Hiedemann[1]) ebenfalls durchgeführt worden.

Versuche über die elektrochemische Oxydation des unter Druck gelösten Stickstoffes.

Zum Schlusse meiner Arbeit führte ich noch eine Reihe von Versuchen aus über die elektrochemische Oxydation des unter Druck gelösten Stickstoffes.

Das Ergebnis einiger dieser Versuche sei hier angeführt:

Versuch Nr. 44. In einem platinierten Platintiegel, der als Anode diente, wurde 50 cm^3 doppel-normal Kalilauge gebracht und bei 100 Atm. Stickstoffdruck bei Zimmertemperatur elektrolysiert. Als Kathode diente ein Platindraht von ca. 0.5 cm^2 Oberfläche. Die Versuchsdauer betrug 4 Stunden. Abgeschiedenes Kupfer 1.000 gr.

[1]) Chem. Ztg. 45 Nr. 133, S. 1073 (1921).

Mittlere Stromstärke 0.210 Amp. Stromdichte an der Anode 0.463 Amp. Erhaltenes N_2O_3 = 0.015 mgr.

Versuch Nr. 45 wurde unter denselben Versuchsbedingungen durchgeführt, nur mit einer doppelten Zeitdauer. Versuchsdauer 8 Std. Mittlere Stromstärke 0.213 Amp. Stromdichte an der Anode 0.469 Amp. Erhaltenes N_2O_3 = 0.013 mgr.

Versuch Nr. 49. Als Anode wurde ein oxydierter Bleitiegel gewählt, der wie der Platintiegel 45 cm² benetzte Oberfläche hatte. Als Kathode war ein Bleidraht. Versuchsdauer 48 Std. Als Elektrolyt diente 1-proz. Schwefelsäure. Abgeschiedenes Kupfer 1.910 gr. Mittl. Stromstärke 0.0335 Amp. Stromdichte an der Anode 0.0737 Amp. Erhaltenes N_2O_3 = 0.00 mgr.

Versuch Nr. 50. Wiederholung des Versuches Nr. 49. Abgeschiedenes Kupfer 1.95 gr. Mittl. Stromstärke 0.0339 Amp. Stromdichte an der Anode 0.074 Amp. Erhaltenes N_2O_3 = 0.00 mgr.

Es folgt aus diesen Zahlen, daß eine elektrochemische Oxydation von unter Druck gelöstem Stickstoff nicht möglich ist; die kleinen Werte, die erhalten wurden und nur Bruchteile von zehntausendstels Grammen ausmachen, müssen als eingeschleppte Fehler angesehen werden. Damit fällt ein letzter Einwand dahin, der gegen die Reduktionsversuche erhoben werden könnte. Es war ja an sich möglich, daß eigentlich die Anode wirkte und Stickstoff oxydierte, und daß die Kathode nur den so gebundenen Stickstoff (Stickoxyde, salpetrige Säure) reduziert hätte. Das ist aber offenbar nicht der Fall; die kathodische Reduktion des molekularen Stickstoffs tritt an platinierten Kathoden direkt ein.

Zusammenfassung.

(I. Teil.)

Magnesiumcyanid, dessen Existenz in wässriger Lösung durch Analysen der Lösung und durch die Bildung der beiden Silberkomplexsalze $Mg\ [Ag(CN)_2]_2 + 4\ H_2O$ und $Mg\ [Ag(CN)_3]$ nachgewiesen wurde, ist in fester Form aus wässriger Lösung nicht zu erhalten, einesteils weil es zu leicht löslich, anderenteils weil es zu leicht hydrolysierbar ist.

Ein mit Eisenkarbid und Kohlenstoff vermengtes Präparat von Magnesiumcyanid wurde auf Grund der Angaben von W. Eidmann durch Erwärmen von Magnesiumferrocyanid erhalten. Es wurde jedoch festgestellt, daß bei dieser Reaktion die Bildung von Magnesiumcyanid nur eine untergeordnete Rolle spielt, und daß die Hauptreaktion unter der Bildung von Magnesiumnitrid verläuft. Die außerordentlich große Hydrolysierbarkeit des Magnesiumcyanids, die in der bisherigen Literatur gar nicht richtig zum Ausdruck gebracht worden ist, veranlaßt, daß das durch Erhitzen von Magnesiumferrocyanid in schlechter Ausbeute darstellbare Magnesiumcyanid schon an der Luftfeuchtigkeit fast augenblicklich in Blausäure und Magnesiumhydroxyd zerlegt wird.

Zusammenfassung.

(II. Teil.)

Es wurden Versuche durchgeführt, die über die Möglichkeit einer elektrochemischen Reduktion des elementaren Stickstoffs zu Ammoniak Aufschluß geben sollten.

Versuche unter Atmosphärendruck verliefen resultatlos. Eine Reihe von Versuchen bei hohem Drucke unter Verwendung von Quecksilber-, Blei-, Platin-, Uran-, Gold- und Zink-Kathoden ergaben eine derart kleine Ausbeute an entstandenem Ammoniak, daß kein sicherer Schluß auf dessen synthetische Gewinnung gezogen werden konnte.

Mit frisch hergestellter Platinschwarzkathode unter Verwendung von kleinen Stromdichten wurden Ammoniakausbeuten erhalten, die sich in den zehntausendstel Grammen bewegen.

Das entstandene Ammoniak ist nicht proportional der verwendeten Strommenge, offenbar weil durch die Elektrolyse das Platinschwarzkorn gröber wird und dadurch an Wirksamkeit einbüßt. Ebenso sind die Ammoniakausbeuten nicht proportional dem Drucke, doch in hohem Maße von diesem abhängig.

Versuche über die elektrochemische Oxydation von unter Druck gelöstem Stickstoff verliefen resultatlos.

VITA.

Ich, Richard Oskar Suter, von Suhr (Aargau), wurde am 13. August 1895 in Salerno als Sohn des Gottlieb Suter, Ingenieur, und dessen Gattin Adele Wildi, geboren.

Ich besuchte die Volks- und Mittelschulen von Monza und Mailand und trat, nachdem meine Eltern nach Basel übergesiedelt waren, in die Realschule dieser Stadt ein, wo ich im Herbst 1916 die Maturitätsprüfung bestand, auf Grund deren ich an der hiesigen Universität immatrikuliert wurde.

Seitdem widmete ich mich dem Studium der Chemie. Im Sommer 1918 und Herbst 1919 bestand ich die beiden Vorexamen.

Das Sommersemester 1919 absolvierte ich an der Universität Genf. Im September 1919 begann ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Fr. Fichter die Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation, die ich im Winter 1921/22 abschloß.

Da ich seit 1914 militärpflichtig bin, mußte ich während der Mobilmachung häufig zur Grenzbesetzung einrücken und dadurch wurde mein Studium außerordentlich unzusammenhängend.

Ich besuchte während meiner Studien die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Fr. Fichter, H. Rupe, A. L. Bernoulli, Pictet, Schmidt, Hagenbach, Guye †, Zickendraht, Veillon; Kaufmann, Preiswerk, Ruggli, Reich †.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus, insbesondere meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für seine mannigfachen Belehrungen bei der Ausführung meiner Arbeiten, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen.